

Higuchi ~~et al~~

JP-54-135526-A

①日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

②公開特許公報(A)

昭54—135526

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑤日本分類

庁内整理番号

③公開 昭和54年(1979)10月20日

G 03 C 1/71

103 B 1

6791—2H

G 03 F 7/12

116 A 427

7267—2H

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

④スクリーン製版用感光性樹脂組成物

関西ペイント株式会社技術本部
内

①特 願 昭53—43623

⑦出 願 人 関西ペイント株式会社

②出 願 昭53(1978)4月12日

尼崎市神崎365番地

③発 明 者 樋口徹雄

⑧代 理 人 弁理士 三枝英二 外1名

平塚市東八幡4丁目17番1号

明 細 書

発明の名称 スクリーン製版用感光性樹脂組成物

特許請求の範囲

水酸基および／または非置換アミド基を有する水分散性高分子ラテックス溶液に、N-メチロール(メタ)アクリルアミドを反応させて得られる水再分散性を有する高分子ラテックスに、光増感剤を分散乃至溶解してなるスクリーン製版用感光性樹脂組成物。

発明の詳細な説明

本発明はスクリーン製版用感光性樹脂組成物に関する。

従来スクリーン製版用感光性樹脂組成物の一つとしてエマルジョン型のものが知られている。これはポリビニルアルコール水溶液とポリ酢酸ビニ

ルエマルジョンの混合液に重クロム酸アンモニウム又はジアリ樹脂を感光剤として加えたものであり、スクリーン製版用として極めて優れた性質を有しているにもかかわらず、保存性の点で問題があり、加えて重クロム酸アンモニウムはクロム公害で使用が規制され、現在ではほとんどジアリ樹脂を加えたものが使用されている。ジアリ樹脂は重クロム酸アンモニウムに比べ公害の無い点並びに貯蔵安定性の点で優れているとはいえ、乾燥感光皮膜とした場合、冷暗所では一週間程度の貯蔵は可能であるが、常温の保存条件では、所謂暗反応が起つて露光しない部分も水に不溶性となり、使用不能となる欠点があり、加えて輪郭のぼやけた(即ちシャープネスに乏しい)画像しか得られないという欠点がある。

また凸版印刷用原版等を得る方法としてポリビニルアルコールまたはビニルアルコール共重合体を、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミドと反応せしめ、水酸基を(メタ)アクリルアミドメチルエーテル化せしめた不飽和ポリビニルアルコールを用いる方法が知られている(特公昭49-5923号)。このものは多官能であるためきわめて高感度であり、水による現像が可能である。しかしながら、ビニルアルコール骨格を主成分としているため硬化版の耐水性が不十分であり、さらにスクリーン製版用として用いるには、均一溶液の為に高濃度化すると高粘度となりスクリーンへの塗布が不能となる為、せいぜい25重量%程度の濃度のものしか塗布できず、1回の塗布乾燥で高膜厚が得られにくいという欠点があつた。

-3-

的性質(例えば耐水性)に優れたスクリーン製版を提供する。

本発明で使用する水酸基および/または非置換アミド基を有する水分散性高分子ラテックスは水酸基および/または非置換アミド基を有するモノマーを重合して得られるラテックスを用いても良く、また水酸基および非置換アミド基を有しないモノマーから得られるラテックスに、水酸基および/または非置換アミド基を有する化合物を添加、混合したものを用いても良い。更には水酸基および/または非置換アミド基を有するモノマーを重合して得られるラテックスに、水酸基および/または非置換アミド基を有する化合物を添加、混合したものも勿論使用できる。上記ラテックスを製造するに際しては所期の物理的、化学的性質

-5-

本発明者は、上述の欠点を解決すべく鋭意研究した結果、本発明のスクリーン製版用感光性樹脂組成物を見い出すに至つた。

即ち本発明は水酸基および/または非置換アミド基を有する水分散性高分子ラテックス溶液に、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミドを反応させて得られる水再分散性を有する高分子ラテックスに、光増感剤を分散乃至溶解してなるスクリーン製版用感光性樹脂組成物に係る。

本発明組成物は他の溶液状の感光性組成物に比較してラテックス状である故に、固形分含有量を高くしても低粘度でありスクリーン塗布特性に優れ、高感度で水による現像が可能で且つ画像のエッジシフトに優れ、加えてラテックス粒子の選定によつて活性放射線照射後に物理的、化学

-4-

(例えば、弾性、剛性、耐薬品性など)を保持するように考慮して選択すればよく、例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル；イタコン酸、無水マレイン酸等の不飽和多塩基酸類；イソプテン等の α -オレフィン類；ブタジエン等のジエン類；エチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；アクリル酸およびブチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸およびメチルメタクリレート、 β -ヒドロキシエチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；メタクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類等の単独重合もしくは共重合による合成高分子ラテックスや天然ゴム等の天然ラテックス体から選ばれる。

-6-

また水酸基および／または非置換アミド基を有する化合物としてはつぎのものがあげられる。水酸基含有化合物としては、酢酸ビニル（共）重合体の（部分）ケン化物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートの酸・アルコールによる開環体等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類のエマルジョンもしくは水溶性（共）重合体、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース誘導体などが挙げられる。また非置換アミド基含有化合物としては（メタ）アクリルアミドのエマルジョンもしくは水溶性共重

-7-

合粘度が上昇するので、粘度調節剤としても使用することができる。該水可溶性高分子は高分子ラテックスと相溶することが必要であり、かつ使用量は耐水性を劣化させないためにも水再分散を可能にする、最少量とするのがよい。尚本発明高分子ラテックスに必要な水酸基および／または非置換アミド基は、上記水可溶性高分子を使用した場合には高分子ラテックス表面に存するものと水可溶性高分子が有するものとの合計量からなるものとし、その量は最少限後述する不飽和二重結合を導入できる量で、且つ高分子ラテックスの親水性を損なわない量が好ましい。

該水可溶性樹脂としては、例えばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキ

-9-

合体が挙げられる。

本発明の水酸基および／または非置換アミド基を有する水分散性高分子ラテックスにおいては、上記水酸基および／または非置換アミド基がラテックス粒子の表面に存在している場合、ラテックス粒子の保護コロイドに存在している場合および水溶液相に存在している場合のいずれであつても差し支えない。

本組成物から得られる乾燥皮膜の水再分散性には前述のラテックス粒子の熔融均一化温度と乾燥温度が密接な関係を有し、後者が低ければ水再分散が可能になる。また、水可溶性高分子を必要に応じて保護コロイドとして用いたり、液相に存在せしめたりすると水再分散性が向上し好ましい。この場合水可溶性高分子が液相に溶解している場

-8-

シプロピルセルロース等のセルロース誘導体；アルギン酸ソーダおよびその誘導体；ポリエチレングリコール、完全けん化および部分けん化ポリビニルアルコールおよびビニルアルコール共重合体；無水マレイン酸共重合樹脂の塩基中和物；アクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸の如き一塩基性化合物等親水性及び水可溶性不飽和単量体の単独もしくは共重合体などが挙げられる。

水酸基および／または非置換アミド基と *N*-メチロール（メタ）アクリルアミドのメチロール基との反応は無機酸、スルホン酸誘導体、ハロゲン化アンモニウムなどの酸性触媒下で加熱することにより容易に行なわれる。

-10-

反応は通常水再分散性を有する高分子ラテックスに、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド及び酸性触媒を仕込み反応させるが、水可溶性高分子を使用し、且つ水可溶性高分子内に水酸基および/または非置換アミド基を含有している場合は、該高分子水溶液に、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド及び酸性触媒を仕込み反応終了後、高分子ラテックスと混合することもできる。水酸基および/または非置換アミド基と*N*-メチロール(メタ)アクリルアミドとの反応により高分子ラテックスの親水性が低下するので、反応後のラテックスの乾燥皮膜が水に再分散することができるようにあらかじめラテックス粒子、保護コロイドおよび液相溶解樹脂を選択して設計するのが好ましい。

-11-

知の化合物が使用可能であるが、なかでもベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン誘導体；1-ナフタレンスルホニルクロリド等の芳香族スルホニルクロリド； ω -ブROMOアセトフェノン等の ω -ハロゲンカルボニル化合物；ジアセチルジベンジル等のバイカルボニル化合物；エオシン、エリスロシン、フルオレセン等の光還元性のある色素等が優れている。これらの光増感剤の配合量は通常上記の混合・分散系に対し0.001~5重量部の範囲を適当とする。0.001部以下では光増感剤としての作用が小さすぎ、また5部以上を配合しても、5部の場合とほぼ同程度の効果しかないので不経済である。

本組成物中ハイドロキノン、*P*-メトキシフェ

N-メチロール(メタ)アクリルアミドによる不飽和二重結合の導入量としては、樹脂固形分1000gあたり0.01~5モルが好ましい。0.01モル以下では感光硬化性が極度に低下する。一方5モル以上の不飽和二重結合を導入しても、感光性にそれ程の利点がない上に水再分散性が低下する欠点がある。

この不飽和基含有高分子ラテックス溶液を塗布乾燥し、皮膜形成させたのち紫外線、電子線等の活性輻射線を照射すると、不飽和二重結合がラジカル解離してそれ自身重合・架橋し、硬化して行くが、この際次のような光増感剤(又は光反応開始剤)を添加することにより不飽和化合物のラジカル解離が促進され、感光硬化性が著しく増大する。光増感剤としては、この種の分野において公

-12-

ノール、塩化第一錫、塩化亜鉛、*N*-ニトロソジフェニルアミン等のラジカル重合禁止剤(酸化防止剤)を添加することにより、感光性皮膜の長期貯蔵安定性及び高温安定性を向上させる効果が得られる。

また、本組成物を均一層に塗布形成する目的等の為に、水および有機溶剤で適当な濃度・粘度に希釈することができる。この場合にはラテックス状態を不安定化させないような溶媒を選定する必要がある。

本組成物には用途に応じて可塑剤、増粘剤、たれ防止剤、充填剤、顔料、染料、消泡剤、レベリング剤、ハジキ防止剤などを添加することができる。また水再分散性を向上する目的でフッ素樹脂エマルジョン、体質顔料、界面活性剤等を添加す

-13-

-14-

る事もできる。

本組成物をスクリーンに塗布乾燥してなる感光性皮膜は、暗所に保存すれば常温下で半年は安定で変質することがないことから、プレゼンタイズドプレート(PSP)として利用することができる。スクリーンへ本組成物を塗布する場合には、特にボールスキージ(バケット)を用いるとよく、均一塗布性が良好である。次いで常温で静置するか、約100℃程度までの水に再分散する温度範囲内で熱風乾燥する事により均質な感光性皮膜が得られる。

かくして得られた感光性皮膜に250~500 μ m、好ましくは300~400 μ mの紫外線、太陽光線、電子線、X線等の活性放射線を照射することにより、硬化皮膜が形成される。スクリー

-15-

アクリルアミド200 μ g及びリン酸40 μ gを加えて、80℃で2時間反応させた。次いで、ベンゾインメチルエーテル16 μ g、クリスタルバイレット0.8 μ gを加え、感光性組成物を得た。粘度は140ポイズ/25℃であつた。

金属枠に張つたポリエステルスクリーン(150メッシュ)にバケットを用いて本組成物を塗布した後、60℃で20分間熱風乾燥を行ない、厚さ125 μ (紗の厚さ100 μ)の感光性皮膜を得た。画像の焼付けは、テストパターンポジフィルムを上記の感光性皮膜に真空焼枠を用いて密着し、2KW高圧水銀灯により60cmの距離から20秒間露光した。焼付け後のスクリーン版に水道水(水温14℃)を3分間スプレーし、次いで80℃で10分間乾燥する事により、エッジシャープ

-17-

特開昭54-135526(5)

ン用途としてはポジフィルムを密着し、活性放射線を照射後非画像部を水または温水へ浸漬するか、水または温水をスプレーすることにより溶出除去せしめて現像すればよい。

次に本発明を下記の実施例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はそれらによつて限定されるものではない。

実施例 1

ポリ酢酸ビニルエマルジョン1000 μ g(大同化成工業社製、商品名ビニソール220、固形分55%、粘度9900ポイズ/25℃)、部分ケン化ポリビニルアルコール100 μ g(電気化学社製、商品名デンカポパールB-05)、水230 μ gを混合溶解して、3,5-ジターシャリフチル-4-ヒドロキシトルエン0.8 μ g、N-メチロール

-16-

ネスに優れた幅約60 μ mの細線まで再現したスクリーン版を得た。

実施例 2

α -ブチルアクリレート/アクリルアミド/ヒドロキシプロピルメタクリレートのモル比率が70/20/10である、濃度40%のエマルジョン重合体を作成した。(使用した界面活性剤は1 μ gのネオベレックス05パウダー(商品名、花王アトラス社製、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)、および3 μ gのエマルゲン920(商品名、花王アトラス社製、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテルHLB15.5))。該エマルジョン溶液1000 μ gに対して、N-メチロールメタクリルアミド80 μ g、アンモニウムクロライド10 μ g及びヒドロキノンメチルエーテ

-18-

ル0.2gを仕込み、80℃で2時間反応した。次いで、ヒドロキシエチルセルロース10g(フジケミカル社製、商品名、H.E.C., AL-15)を溶解させ、さらにベンソインイソプロピルエーテル10gを加える事により感光性組成物を得た。本組成物を実施例1と同じ方法によりポリエステルスクリーン(60メッシュ)に塗布し、厚さ180μ(スクリーンの厚さ100μ)という高膜厚の感光性皮膜を得た。次いで実施例1と同様の方法で30秒間露光して焼付を行ない、40℃の温水に3分間浸漬し、次いで水道水をスプレーする事により簡単に現像された。次いで80℃で30分間乾燥することにより、120μの細線まで解像したスクリーン版を得た。

比較例 1

-19-

が観察された。

(以 上)

部分ケン化ポリビニルアルコール200g(電気化学社製、商品名、デンカボパール-05)を水750gに溶解し、次いで3,5-ジタ-シヤリブチル-4-ヒドロキシトルエン0.5g、N-メチロールアクリルアミド50g及びリン酸10gを加え80℃で2時間反応した。次いでベンソインメチルエーテル6g、クリスタルバイオレット0.5gを加え、比較用樹脂液を得た。該樹脂液を用いて、実施例1と全く同様の方法で150メッシュのポリエステルスクリーンに塗布し、厚さ105μの皮膜を得た。次いで実施例1と同様の方法で20秒間露光し、水道水をスプレーしたところ、1分間で現像出来たが得られたスクリーン版はエッジシャープネスに劣り、本来直線である画像が紗目にそつてジグザグ状態になつてゐるの

-20-

代理人 弁理士 三 枝 英 二

